

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-024557

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

B22D 11/10  
B22D 41/54  
C04B 35/057

(21)Application number : 05-153713

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 24.06.1993

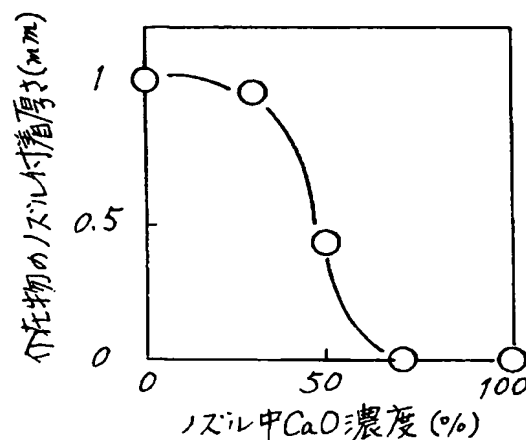
(72)Inventor : NAGATA YOKO  
KAWASHIMA YASUHIRO

## (54) NOZZLE FOR CASTING MOLTEN METAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent or reduce the clogging of a molten metal pouring nozzle when the Al-deoxidized molten metal is poured by specifying the composition of the nozzle for pouring the molten metal and the apparent porosity.

CONSTITUTION: When the molten metal of the total oxygen content T.O · 5ppm is poured, the internal-mounting type or integrated type nozzle for casting has the composition consisting of, by weight, 70-95% Cab, and the balance one or more kinds of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and C, and the apparent porosity is · 50%. In addition, as required, the waterproof resin is coated on the nozzle surface. The heat shock resistance and the spalling resistance can be improved by using the nozzle having such composition. The contact with the water content in the air is shut off by coating the waterproof resin on the inside surface of the nozzle. Thus, even when a large amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusion in the molten steel is attached thereto, the concentration of CaO in the nozzle is high, and the melting point of the reaction product between the nozzle and the inclusion does not become high, and no nozzle inclusion is attached.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2845090

[Date of registration] 30.10.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 30.10.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-24557

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 D 11/10	3 3 0 T	7362-4E		
41/54		7511-4E		
C 0 4 B 35/057				

C 0 4 B 35/ 02

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-153713

(22) 出願日 平成5年(1993)6月24日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 永田 陽子

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72) 発明者 川島 康弘

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

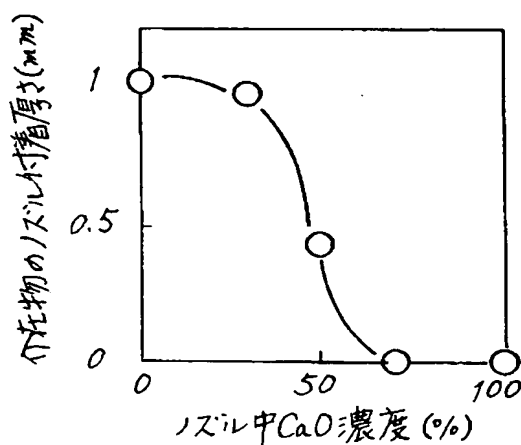
(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 熔融金属の鑄造用ノズル

(57) 【要約】

【目的】 Al脱酸した熔融金属を注湯する場合に、注湯ノズルの閉塞を防止できる鑄造用ノズルを提供する。

【構成】 CaO 70~95wt%、残部Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Cの1種以上合計5~30wt%、見かけ気孔率50%以下とし、所望により、ノズル表面に耐水性樹脂コーティング層を設けてもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 全酸素含有量 $T.O \geq 5$  ppm の熔融金属を注湯する時に使用する内装型又は一体型鑄造用ノズルであって、その組成が、CaO 70～95wt%、残部が $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、Mg、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、Cの1種以上から成り、見かけ気孔率が50%以下であることを特徴とする熔融金属の鑄造用ノズル。

【請求項2】 さらに、ノズル内表面に耐水性樹脂コーティング層を設けたことを特徴とする請求項1記載の鑄造用ノズル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば連続鑄造における浸漬ノズルのような、熔融金属、特にAlで脱酸した熔融金属の鑄造用ノズルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、連続鑄造における浸漬ノズルの閉塞が問題となっている。そのような浸漬ノズルの閉塞は主に溶鋼中の $Al_2O_3$  介在物がノズル内面に付着することから引き起こされ、溶鋼中にTiが添加された場合は特にノズルへの介在物付着が促進される。

【0003】ノズル閉塞が起きると付着介在物が原因で製品の疵となったり鑄造作業の持続を阻害する。このようにして起こるノズル閉塞の防止または低減の目的で従来よりさまざまな方策がなされている（特開昭55-11449号公報、特開平3-138054号公報参照）。

【0004】例えば、不活性ガスを浸漬ノズル内に吹き込むことにより、溶鋼とノズルの接触面積を低下させ、またノズル内面に付着した $Al_2O_3$  介在物を剥離させることによりノズル閉塞を防止する方策がとられている。しかし、不活性ガスの吹き込みは鋼中のピンホールの原因となる可能性があり製品欠陥の原因となるため完全な対策とはいえない。

【0005】材質面からのノズル閉塞の防止策としてCaO 含有量が30%以下である $ZrO_2$ -CaO 系耐火物のようなCaO 系耐火物をノズル材質に用いるという方策がある。これは、 $Al_2O_3$  がCaO と反応して低融点物を形成することから、溶鋼中の $Al_2O_3$  がノズル内面に付着した際、ノズル中のCaO と反応して低融点物を形成し、ノズル内部に吸収されるかまたは溶鋼に洗い流されてノズル閉塞を防止するというものである。

【0006】しかし、このCaO 系耐火物をノズル材質に用いることによりノズル閉塞を防止するという方法は、ノズル中のCaO 濃度が30wt%以下であるため、今日一般的にみられるAl脱酸した溶鋼中のように0.0010%以上と $Al_2O_3$  量が高い場合、ノズル閉塞防止の効果が期待できるとは限らないことが判明した。これは $Al_2O_3$  とCaOが反応して当初は低融点物を形成しても、ノズル中のCaO 濃度が減少してくると $Al_2O_3$  とCaO の反応生成物の融点

る。これらの問題を解決するにはCaO 濃度を高めれば良いが、CaO が高濃度の耐火物は、スポーリングを起こしやすく作業性が非常に悪い。従って、浸漬ノズルの閉塞の問題は根本的な解決に至っていないのが現状である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にAl脱酸した熔融金属を注湯する場合に、注湯ノズルの閉塞を防止又は低減することのできる鑄造用ノズルを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 $Al_2O_3$  とCaO とが反応して低融点物を生成するという点に着目して、種々検討を重ねた結果、気孔率と組成とを適切に調整することにより耐熱衝撃性および耐スポーリング性が大幅に改善されることを知り、本発明を完成した。

【0009】すなわち、 $Al_2O_3$  とCaO が反応して低融点物を生成するという知見は従来より広く知られていることであるが、CaO は水分を吸収しやすいため取扱が難しく、また熱衝撃性が低いため実操業のレベルでは使用が困難であった。

【0010】しかし、本発明者らは、これまでの研究開発の結果、気孔率が50%以下であって、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、MgO、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、Cの少なくとも1種を合計で5～30%、70～95%CaO からなる組成を有するノズルを用いることにより耐熱衝撃性、耐スポーリング性を向上させ得ることを知った。

【0011】また、耐水性樹脂をノズル内表面の内部にまで塗布して大気中の水分との接触を遮断することで、CaO の吸湿性の問題を解決できることも知った。したがって、上述のような構成を採ることによって、溶鋼中の $Al_2O_3$  系介在物が多量に付着しても、ノズル中のCaO 濃度が高いためにノズルと介在物との反応生成物の融点は高くなることはなく、よってノズルに介在物の付着も起こらずノズル閉塞も起こらないことを見出し、本発明を完成させた。

【0012】ここに、本発明の要旨とするところは、CaO 70～95wt%、残部  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、MgO、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、Cの1種類以上合計で5～30wt%から成る組成を有し、見かけ気孔率50%以下であり、さらに必要に応じて、内表面に耐水性樹脂をコーティングしたことを特徴とする内装型又は一体型である熔融金属の鑄造用ノズルである。

【0013】なお、「内装型」とは、母材ノズルのノズル内直胴部または吐出孔部にCaO 系ノズルを嵌め込んだものであり、「一体型」とはスラグライン部に別材質をセットしたCaO 系ノズルである。

【0014】本発明によれば、特にAl脱酸した熔融金属（例：溶鋼、Ni基合金、Co基合金）を連続的に鑄込む際のノズル内表面への $Al_2O_3$  系介在物の付着を効果

10

20

30

40

50

的に阻止できる。

【0015】

【作用】以下、本発明の構成をその作用とともに説明する。本発明にかかる熔融金属注湯用ノズルは、耐スポーリング性、耐吸湿性に優れたノズル閉塞を防止できるノズルである。

【0016】本発明において重要な点は、①耐スポーリング性向上のため $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、Cを1種以上合計で5～30%含有し、見かけ気孔率を50%以下とし②耐吸湿性向上のため耐水性コーティングをしたことの3点である。

【0017】従来よりノズル閉塞の防止策としてノズルに付着する溶鋼中の $Al_2O_3$ とノズル中のCaOを反応させることにより低融点物を生成させてノズルへの介在物付着を防止するという方策がとられているが、既存の材質では特にAl脱酸したときのように溶鋼中の $Al_2O_3$ 量が多い場合、ノズル閉塞防止の効果が期待できるとは限らない。

【0018】これは $Al_2O_3$ 介在物とノズルのCaOが反応して当初は低融点物を形成しても、ノズル中のCaO濃度が減少すると $Al_2O_3$ とCaOの反応生成物の融点は高くなり、最終的にはノズル内壁に付着してしまうからである。

【0019】本発明のCaO系ノズルは高純度、高濃度であり従来型とは異なる溶損型のノズルである。このCaO系ノズルはノズル中のCaO濃度が高いために溶鋼中の $Al_2O_3$ 系介在物が多量に付着してもノズルと介在物との反応生成物の融点は高くなることはなく、よってノズルに介在物の付着も起こらない。その結果、ノズル閉塞を防止し、しかも成分調整が施され、適度の気孔率をもつためスポーリング性の問題も解決され、ノズルに耐水性樹脂をコーティングするため耐吸湿性が向上し、作業性の問題も解決される。

【0020】このノズルは単独で、つまり一体型として使用しても、従来のノズルにはめ込む内装型ノズルとして使用しても十分効果がある。本発明が適用される熔融金属としては、例えばNi基合金、Co基合金、ステンレスが挙げられ、T.O.は5ppm以上であるが、それはT.O.<5ppmでは $Al_2O_3$ が少なく介在物の付着がみられないからである。

【0021】図1にCaO濃度を変えた組成のノズルを用いて実施例と同成分の溶鋼([Ti]=0wt%、sol.[Al]=0.06wt%)を慣用の条件下で注湯した時の結果をグラフで示す。なお、CaO以外は主に $MgO$ であった。T.O.≥5ppmであった。

【0022】CaO70%以上である本発明のCaO系ノズルには介在物の付着はみられなかったが、本発明において規定するCaO濃度域より低いCaO濃度では介在物のノズル付着がみられた。これらの結果からノズル閉塞を防止するためにはノズル中のCaO濃度は70wt%以上必要であ

る。しかし、95%を越えると他の成分が過度に減少してしまい、耐スポーリング性確保が困難となる。

【0023】ノズルの加熱(800℃30分間保持その後空冷)を行い、耐スポーリング性を調査した結果を表1に示す。なお、スポーリング性は、○：ワレなし、×：ワレありによって評価した。

【0024】本発明にかかるノズル(試料No.A、B)には割れやクラック等の欠陥はなかったが、本発明にかかるノズルと同じく気孔率が4%であるCaO100%のもの(C)にはクラックが入っていた。なお、試料No.Eは加熱試験では欠陥はみられなかったが、前述のように介在物の付着がみられるため本発明の範囲外となる。

【0025】また本発明と同組成で気孔率60%のもの(D)は、欠陥はなく耐スポーリング性は良好であったが、通鋼時ノズルの物理的破損が一部観察された。これらの結果から耐スポーリング性向上のためには本発明の成分組成でしかも気孔率が50%以下必要であることがわかる。

【0026】次に、耐吸湿性の調査のため本発明のノズル耐火物と、本発明のノズル耐火物でコーティングなしの耐火物を大気中に放置し、耐火物が大気中の水分を吸収することによる重量変化率を調査した。耐火物組成は表2に示す。コーティング材はレインコート(商品名)を表面3秒間噴射して塗布したものであった。

【0027】結果を図2に示す。図2より本発明のノズル耐火物はコーティングなしの耐火物と比較して重量変化率は小さく耐吸湿性は向上されていることが分かる。なお、重量変化率は次式で求めた。

【0028】

【数1】

$$\text{重量変化率}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100$$

W：測定重量、 $W_0$ ：実験開始時の重量

【0029】本発明において用いられる耐水性樹脂としてはその他レインガード(商品名)等が挙げられる。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明する。表3に示した組成の溶鋼にTi、Alを添加し、ノズル閉塞を起こしやすいとされているTi入り極低碳素鋼(sol.[Al]=0.06wt%、T.O.=30ppm)を従来使用している表4に示す組成の本発明にかかる一体型のCaO系ノズルと表5に示す組成のアルミナグラファイトノズルを用いて注湯実験を行った。注湯温度は1600℃、溶鋼量は200kgであった。

【0031】このときの本発明のノズルへの介在物付着状況ならびにアルミナグラファイトノズルへの介在物付着状況をそれぞれ図3、4に示す。図3、4より従来使用している表5のアルミナグラファイトノズルを用いた

場合と比較して、本発明のノズルを用いた場合（表4 試験No.1）、ノズルへの介在物付着は起こらずノズル閉塞も起こらない。

【0032】また表6に本発明にかかるノズルならびにアルミナグラファイトノズルを用いてTi添加極低炭素鋼以外のAl脱酸鋼の注湯実験を行った結果を示す。表6よ\*

\*りアルミナグラファイトノズルを用いた場合と比較して、本発明のノズルを用いた場合、ノズルへの介在物付着は起こらずノズル閉塞も起こらないことがわかる。

【0033】

【表1】

耐スポーリング性調査結果

試料 No.	気孔率 (%)	成 分 (%)	加熱時のノズル状況	耐スポー リング性
A	50	CaO 70	欠陥なし	○
B	5	CaO 95	欠陥なし	○
C	4	*CaO 100	クラックあり	×
D	*60	CaO 70	セット時の衝撃で割れた	—
E	10	*CaO 60	欠陥なし	○

(注) — ○:良好、×:不良

【0034】

※20※【表2】

耐吸水性テストのノズル (wt%)

No.	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	C	気孔率 (%)	コーティ ング
1	70	2	2	6	6	9	5	50	有
2	70	2	1	7	4	10	6	45	無

【0035】

★ ★【表3】

母溶鋼組成 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	O	N
0.003	0.02	0.15	0.015	0.006	0.003	≤0.001

【0036】

【表4】

	試験 No	化 学 組 成 (wt%)							気孔率 (%)	コーティ ング	ノズルの介在物 付着量 (mm)
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	C			
本 発 明 例	1	70	2	2	6	6	9	5	10	有	0
	2	70	2	1	7	4	10	6	10	無	0.3
	3	77	7	—	9	—	7	—	5	無	0
	4	86	—	5	—	4	—	5	30	無	0.3
	5	93	2	—	—	—	5	—	50	有	0
比 較 例	6	50	4	30	4	4	4	4	50	有	溶損により破壊
	7	60	5	—	10	—	25	—	60	無	2
	8	20	—	10	60	—	10	—	60	無	2

【0037】

【表5】

アルミナグラファイトノズルの組成 (wt%)

C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
26.0	42.2	7.3	18.5

\*【0038】

【表6】

\*

各鋼種による注湯実験の結果

鋼 種	sol.Al (%)	C (%)	T.O. (%)	ノズルへの介在物 付着量 (mm)	
				CaO	アルミナグラ ファイト
低炭素鋼	0.03	0.05	0.002	0	0.6
高炭素鋼	0.035	0.7	0.0005	0	0.2
SUS 316	0.03	≤0.015	0.001	0	0.1
Fe-42Ni 合金	0.01	<0.001	0.001	0	0.1

【0039】

【発明の効果】溶融金属の注湯に際し、本発明のノズルを用いることによりノズルへの介在物付着が大きく低減されノズル閉塞防止に有効である。

【図面の簡単な説明】

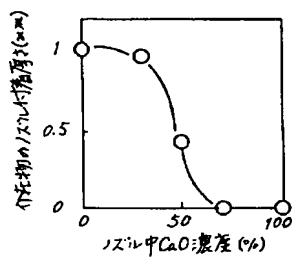
【図1】ノズル組成中のCaO濃度とノズル内表面への介在物付着量との関係を示すグラフである。

【図2】ノズル耐火物を大気中に放置したときのノズル耐火物の重量変化率の変化を示すグラフである。

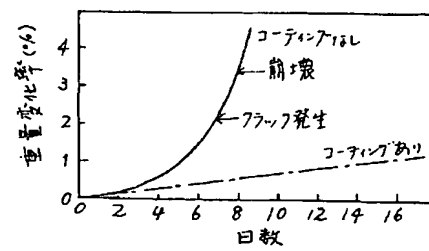
40 【図3】ノズル閉塞を起こし易いとされているTi入り極低炭素鋼を铸造した場合、本発明にかかるノズルを用いたときのノズルへの介在物付着量と鋼中のTi濃度との関係を示すグラフである。

【図4】従来使用されているアルミナグラファイトノズルを用いてTi入り極低炭素鋼を铸造した場合のノズルへの介在物付着量と鋼中のTi濃度との関係を示すグラフである。

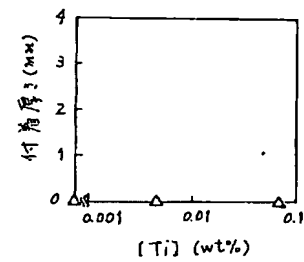
【図1】



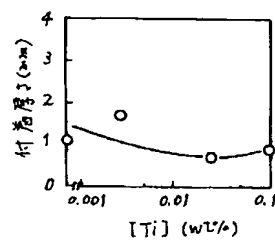
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年8月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 全酸素含有量T、 $0 \geq 5 \text{ ppm}$ の熔融金属を注湯する時に使用する内装型又は一体型铸造用ノズルであって、その組成が、 $\text{CaO}$  70～95wt%、残部が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、Cの1種以上から成り、見かけ気孔率が50%以下であることを特徴とする熔融金属の铸造用ノズル。